

Preparation of AA-AMPS/HA/MMT Composite Water Absorbent Resin by Inverse Suspension Polymerization and Its Properties

Lei Ge^{1,2,3,4*}, Wei Tong¹

¹Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

²Institute of Land Engineering and Technology, Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

³Key Laboratory of Degraded and Unused Land Consolidation Engineering, The Ministry of Natural Resources, Xi'an Shaanxi

⁴Shaanxi Provincial Land Consolidation Engineering Technology Research Center, Xi'an Shaanxi

Email: *gelei917@foxmail.com

Received: Nov. 4th, 2019; accepted: Nov. 19th, 2019; published: Nov. 26th, 2019

Abstract

In this paper, the acrylic acid (AA), 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS), humic acid (HA) and bentonite (MMT) were used as the main raw materials; cyclohexane was used as the dispersion medium, and Span80 and Tween80 were used as the dispersant; potassium persulfate KPS as the initiator and N,N-methylenebisacrylamide as crosslinker were used to synthesize a composite water-absorbent resin AA-AMPS/HA/MMT by reversed-phase suspension polymerization. The effects of the addition of bentonite, crosslinker, initiator, neutralization and temperature on the water absorption properties of the water-absorbing resin were studied by single factor method. The results showed that when the mass ratio of raw materials was AA:AMPS:HA:MMT = 20:5:1:1.5, the amount of dispersant was 7 wt%; the degree of neutralization was 65%; and the initiator KPS accounted was 0.96 wt% of the total monomer; the cross-linking agent MBA accounts for 0.08 wt%, and when the reaction temperature is 67°C, the water absorbing resin has the best water absorption ratio of 451 g/g.

Keywords

Water Retention Agent, Reversed Phase Suspension Polymerization, Water Absorbing Resin

*通讯作者。

反相悬浮聚合法制备AA-AMPS/HA/MMT复合吸水树脂及其性能的研究

葛磊^{1,2,3,4*}, 童伟¹

¹陕西省土地工程建设集团有限责任公司, 陕西 西安

²陕西地建土地工程技术研究院有限责任公司, 陕西 西安

³自然资源部退化及未利用土地整治工程重点实验室, 陕西 西安

⁴陕西省土地整治工程技术研究中心, 陕西 西安

Email: *gelei917@foxmail.com

收稿日期: 2019年11月4日; 录用日期: 2019年11月19日; 发布日期: 2019年11月26日

摘要

本文采用反相悬浮聚合法, 以丙烯酸(AA)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、腐植酸(HA-K)及膨润土(MMT)为主要原料, 以环己烷为分散介质, Span80和Tween80为双分散剂, 过硫酸钾KPS为引发剂, N,N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 合成一种复合吸水树脂AA-AMPS/HA/MMT, 并通过单因素法研究了膨润土添加量、交联剂、引发剂、中和度、温度等工艺条件对吸水树脂吸水性能的影响。结果表明: 当原料的质量比为AA:AMPS:HA:MMT = 20:5:1:1.5, 分散剂用量为7 wt%, 中和度为65%, 引发剂KPS占单体总量的0.96 wt%, 交联剂MBA占单体总量的0.08 wt%, 反应温度为67℃时, 吸水树脂的吸水倍率最好, 达到451 g/g。

关键词

保水剂, 反相悬浮聚合, 吸水树脂

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

保水剂作为一种兼具保水、保肥、保土功能的三维结构高分子聚合物, 现已经广泛应用于农业、林业, 园艺、环保等领域。保水剂施加进土壤后, 不仅能够增强土壤的持水保水能力, 提高土壤水分利用效率; 同时还能够改善土壤的微结构和水肥气热微环境; 更重要的是还能增强土壤对肥力的保持能力, 提高肥料利用效力, 在提高干旱地区土壤持水性、改良土壤结构、减少水分向深层渗漏和土壤养分流失都具有很好的效果, 因而在节水农业和生态环境恢复中得到了较为广泛应用[1] [2] [3]。

目前, 常用的丙烯酸系高吸水性树脂普遍存在着耐盐性能差、生物降解性欠佳、吸水后凝胶强度不够等问题, 研究表明, 在丙烯酸系聚合物的结构中引入强离子性单体以及粘土矿物, 不仅可以增强聚合物的吸盐水性能, 还可以增强保水性能, 在保持丙烯酸系吸水树脂高性能的基础上, 大大降低了产品的

成本、增强了材料的使用寿命, 其在农田抗旱保水、作物保苗增产、荒漠治理等方面有着广阔的应用前景和直接经济效益, 是开展土体有机重构材料研究和节水新型绿色农业的必经之路。

本研究以丙烯酸(AA)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、腐植酸钾(HA-K)及膨润土为主要原料, 以环己烷为分散介质, Span80 和 Tween80 作为双分散剂, 过硫酸钾 KPS 为引发剂, N,N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 合成一种复合吸水树脂, 探讨了工艺条件对吸水树脂吸水性能的影响。

2. 实验部分

2.1. 材料与试剂

实验具体所需试剂及原料见表 1。

Table 1. Reagents and raw materials

表 1. 试剂及原料

试剂名称	规格	生产厂家
钠基膨润土	工业品	灵寿县燕新矿产加工厂
腐植酸钾	AR	天津市光复精细化工研究所
丙烯酸	AR	天津市大茂化学试剂有限公司
司班 80	AR	天津市天力化学试剂有限公司
吐温 80	AR	国药集团化学试剂有限公司
2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸	AR	广东翁江化学试剂有限公司
N,N-亚甲基双丙烯酰胺	AR	天津市科密欧化学试剂有限公司
过硫酸钾	AR	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钾	AR	天津市恒兴化学试剂制造有限公司
环己烷	AR	天津市恒兴化学试剂制造有限公司

2.2. 实验步骤

腐植酸钾溶液制备: 将 0.2 g 氢氧化钾与 1.0 g 腐植酸均匀混合, 加入适量去离子水超声搅拌均匀备用。

水相制备: 称取 20 g 丙烯酸加入 50 ml 烧杯中, 在冰水浴下用适量氢氧化钾溶液中和至预定中和度 60%, 再依次加入腐植酸钾溶液, 5 g 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 AMPS 以及适量引发剂过硫酸钾 KPS 和交联剂 N-N-2 亚甲基双丙烯酰胺 MBA, 搅拌均匀后, 得水相备用。

油相制备: 向装有电动搅拌器、回流冷凝管、滴液漏斗和 N₂ 导管的 250 mL 四口烧瓶中加入 120 mL 环己烷作为油相, 然后加入混合分散剂 0.7 g Span80 和 0.7 g Tween80, 在 40℃ 恒温水浴搅拌 0.5 h, 后再加入适量钠基膨润土 MMT, 剧烈搅拌后得油相。

反应步骤: 在 N₂ 保护的条件下, 用滴液漏斗缓慢将水相滴入油相中, 滴加完毕后升温至 67℃ 时, 保温反应 2.5 h。反应结束后, 陈化 30 min, 然后将产物取出, 洗涤, 干燥, 粉碎, 过筛后得产品。

2.3. 性能测试

吸水倍率

采用茶袋法进行吸水树脂的吸水倍率测定, 称取 1.00 g 吸水树脂置于尼龙袋中, 将其放入 1000 ml 烧杯中, 倒入 1000 ml 蒸馏水, 等待树脂充分溶胀后取出尼龙袋, 滤干水分后称重, 按照下列公式计算

高吸水树脂的吸液倍率。

$$Q_{eq} = (m_2 - m_1) / m_1$$

式中: Q_{eq} 为高吸水树脂的吸液倍率, g/g;

m_1 为吸水树脂起始质量, g;

m_2 为吸水树脂吸水溶胀后的质量, g。

3. 结果与讨论

3.1. 合成条件对吸水树脂的影响

3.1.1. 粘土矿物用量对吸水树脂吸液性能的影响

固定原料质量比为 AA:AMPS:HA = 20:5:1, AA 中和度为 60%, 引发剂 KPS 为 0.64 wt%, 交联剂 MBA 为 0.064 wt%, 中和度为 60%, 反应温度为 67°C, 考察粘土矿物 MMT 添加量对吸水树脂吸液倍率的影响, 图 1 为粘土添加量对吸水树脂吸液倍率的影响。

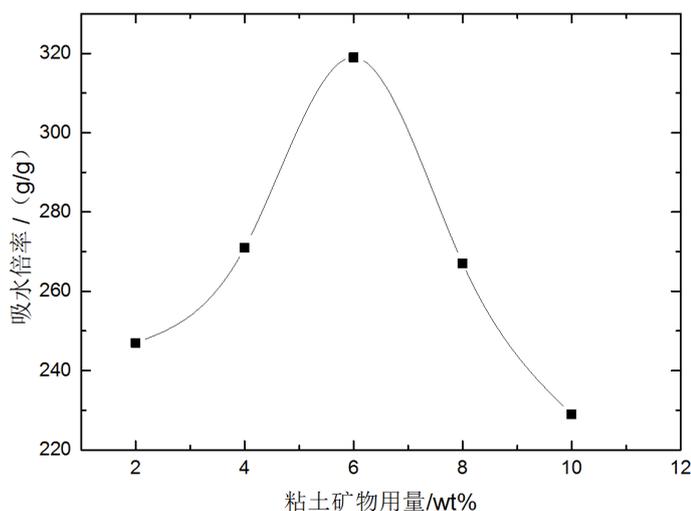


Figure 1. Effect of the amount of clay mineral on the water absorption ratio of water absorbing resin

图 1. 粘土矿物用量对吸水树脂吸水倍率的影响

由图 1 可知, 当添加的 MMT 用量占单体总质量(以 AA + AMPS 总量计算) 6 wt% 以内时, 吸水树脂的吸水倍率随 MMT 添加量的增加而增加, 而当 MMT 用量高于单体重量的 6 wt% 时, 吸水树脂的吸水倍率随着 MMT 的增加而降低。这是因为膨润土属于 2:1 型天然层状硅酸盐矿物, 其晶层之间、氧层之间的作用力较小, 因此, 水分子易于进入内部, 使其自身具备了一定的吸水能力; 其次, 膨润土表面的羟基可以与单体中羧基形成氢键交联, 起到了一定的交联作用; 另外, 在反相悬浮聚合反应中, 膨润土可以起到非溶解性无机分散剂的作用。当 MMT 用量过多时, 易于导致吸水树脂的三维空间结构单元变小, 导致吸水树脂吸水倍率下降。因此, 选择膨润土用量 6 wt% 为最佳条件[4] [5] [6]。

3.1.2. 丙烯酸中和度对吸水树脂的影响

固定原料质量比为 AA:AMPS:HA:MMT = 20:5:1:1.5, 引发剂 KPS 为 0.64 wt%, 交联剂 MBA 为 0.064 wt%, 中和度为 60%, 反应温度为 67°C, 考察不同 AA 中和度对吸水树脂吸液倍率的影响, 图 2 为中和度对吸水树脂吸液倍率的影响。

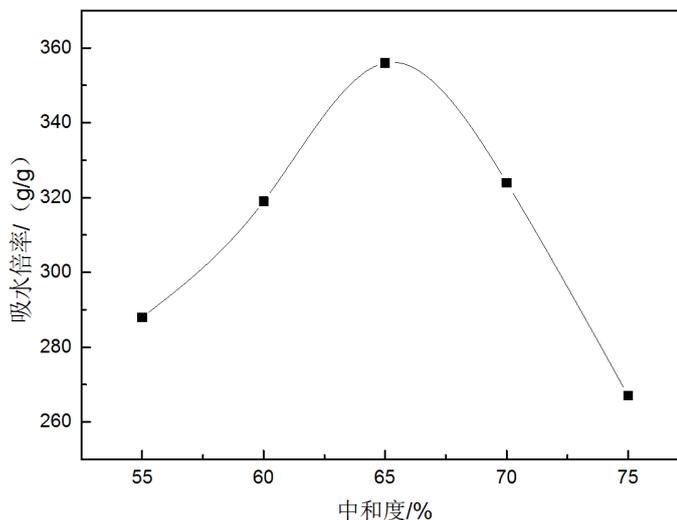


Figure 2. Effect of neutralization degree of AA on water absorption ratio of water absorbing resin

图 2. 丙烯酸中和度对吸水树脂吸水倍率的影响

丙烯酸的中和度主要与吸水树脂结构内部亲水基团的数量和质量息息相关, 中和度过低, 吸水树脂三维空间网络结构上的 $-\text{COONa}$ 含量较少, 渗透压较小, 三维空间结构得不到很好的舒展, 因此吸水倍率较小, 当中和度过高时, 三维空间网络结构上的离子数过多, 由于氢键的作用导致支链的自由活动受到限制, 因此吸水倍率下降, 由图 2 可知, 当丙烯酸中和度在 65% 时, 吸水树脂的吸水率最高[7]。

3.1.3. 引发剂对吸水树脂的影响

固定原料质量比为 AA:AMPS:HA:MMT = 20:5:1:1.5, 中和度为 65%, 交联剂 MBA 为 0.064 wt%, 中和度为 60%, 反应温度为 67°C, 考察引发剂 KPS 用量对吸水树脂吸液倍率的影响, 图 3 为引发剂用量(占单体总量)对吸水树脂吸液倍率的影响。

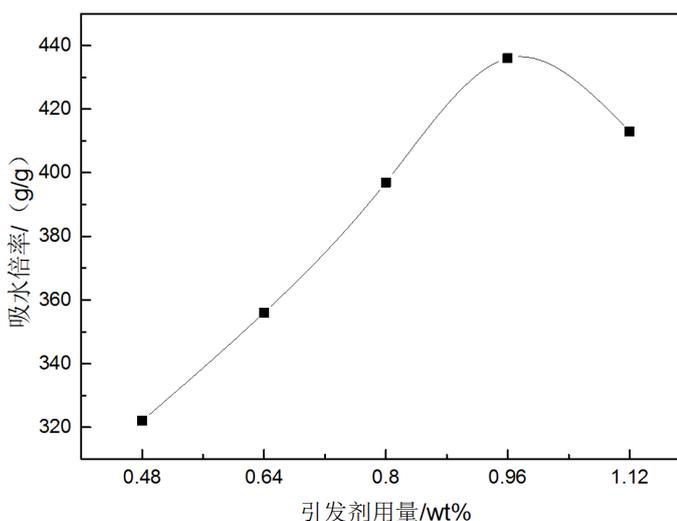


Figure 3. Effect of initiator on the water absorption ratio of water absorbing resin

图 3. 引发剂对吸水树脂吸水倍率的影响

随着引发剂用量的增加, 吸水树脂的吸水倍率逐渐增加, 引发剂用量为 0.96 wt% 时, 吸水倍率达到

最大。这主要是因为反相悬浮聚合中, 引发剂直接影响到聚合物的聚合速率和相对分子质量, 由于过硫酸钾的引发速率属于 1 级反应, 在一定温度下, KPS 的分解速度与浓度成正比; 另一方面, 由于腐殖酸中含有的苯醌、芳胺等基团具有阻聚作用, 能够消耗引发剂产生的自由基, 因此当引发剂用量较少时, 体系中反应活性中心少, 聚合速率慢且单体转化率以及交联程度低, 相对分子质量较小, 可溶部分较多, 导致产物的吸水倍率较低。当引发剂用量较大时, 体系内反应活性中心增多, 聚合速率过快, 反应转化率也较高, 增加链终止反应几率以及均聚反应几率, 减小了有效三维空间结构数量, 使分子量降低, 从而降低了吸水树脂的吸水倍率[8]。

3.1.4. 交联剂对吸水树脂的影响

固定原料质量比为 AA:AMPS:HA:MMT = 20:5:1:1.5, 中和度为 65%, 引发剂 KPS 为 0.96 wt%, 反应温度为 67℃, 考察不同交联剂对吸水树脂吸液倍率的影响, 图 4 交联剂用量对吸水树脂吸液倍率的影响。

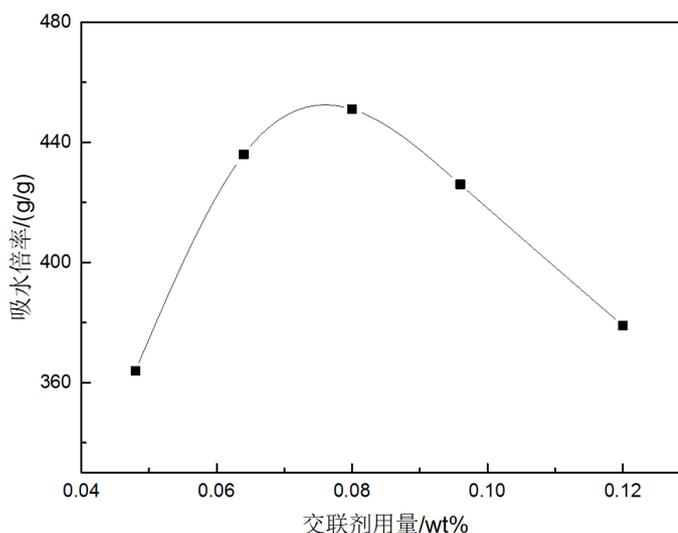


Figure 4. Effect of the amount of cross-linking agent on the water absorption ratio of water absorbing resin

图 4. 交联剂用量对吸水树脂吸水倍率的影响

随着交联剂用量的不断增加, 吸水树脂的吸水倍率随之增加, 当交联剂用量达到单体总质量的 0.08 wt% 时, 吸水树脂的吸水倍率最大。这是因为, 在吸水树脂的结构中, 绝大多数的三维网格空间结构都是由交联剂化学交联得到的, 交联剂的用量虽然少。但起到了无法替代的作用。当交联剂用量较小时, 吸水树脂结构内部有效的三维网格空间结构较少, 导致吸水倍率小, 而当交联剂用量过大时, 导致形成三维空间网状结构的支链较短, 吸水树脂内部结构内部交联紧密, 促使吸水树脂的吸水倍率下降[9] [10]。

3.1.5. 反应温度对吸水树脂的影响

固定原料质量比为 AA:AMPS:HA:MMT = 20:5:1:1.5, 中和度为 65%, 引发剂 KPS 为 0.96 wt%, 交联剂 MBA 为 0.08 wt%, 考察反应温度对吸水树脂吸液倍率的影响, 图 4 反应温度对吸水树脂吸液倍率的影响。

反应温度的选择, 主要与引发剂的引发速率有关, 升高反应温度, 能够加快引发剂的分解速率, 有利于链引发的进行。反应温度过低时, 引发剂分解速率较低, 产生自由基无法满足体系内单体转化的要求, 而反应温度过高, 导致引发剂分解速率过快, 加快了链引发、链反应、链终止速率, 增加了自交联

度, 并且生成较多相对分子质量较低的聚合物。由图 5 可知, 当反应温度在 67℃时, 吸水树脂的吸水倍率最高, 而当反应温度为 70℃时, 反应体系容易发生暴聚。

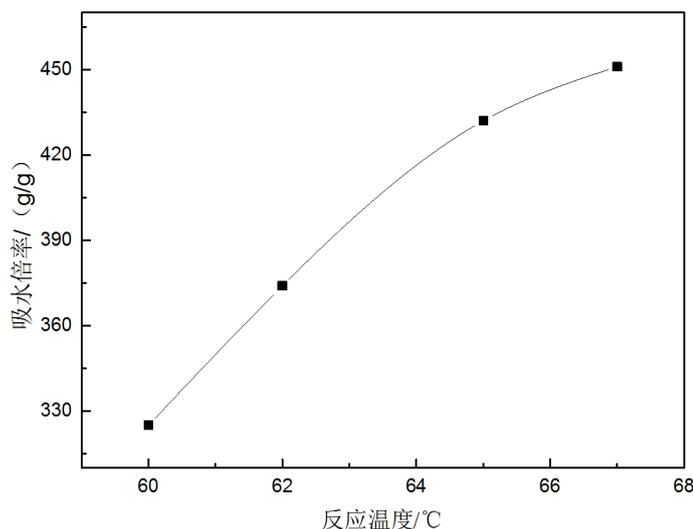


Figure 5. Effect of reaction temperature on water absorption ratio of water absorbing resin

图 5. 反应温度对吸水树脂吸水倍率的影响

4. 结论

采用反相悬浮聚合法, 以丙烯酸(AA)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、腐植酸(HA)及膨润土(MMT)为主要原料, 以环己烷为分散介质, Span80 和 Tween80 为双分散剂, 过硫酸钾 KPS 为引发剂, N,N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 合成一种复合吸水树脂 AA-AMPS/HA/MMT。通过单因素法获得了复合吸水树脂的最优工艺条件, 其中当原料的质量比为 AA:AMPS:HA:MMT = 20:5:1:1.5, 分散剂用量为 7 wt%, 中和度为 65%, 引发剂 KPS 占单体总量的 0.96 wt%, 交联剂 MBA 占单体总量的 0.08 wt%, 反应温度为 67℃时, 吸水树脂的吸水倍率最好, 达到 451g/g。

基金项目

陕西省土地工程建设集团内部科研项目“核壳型复合保水剂的制备及性能研究”(DJNY2018-13)。

参考文献

- [1] 黄占斌, 辛小桂, 宁荣昌, 等. 保水剂在农业生产中的应用与发展趋势[J]. 干旱地区农业研究, 2003, 21(3): 11-14.
- [2] 介晓磊, 李有田, 韩燕来, 等. 保水剂对土壤持水特性的影响[J]. 河南农业大学学报, 2000, 34(1): 22-24.
- [3] 李云开, 杨培岭, 刘洪禄. 保水剂农业应用及其效应研究进展[J]. 农业工程学报, 2002, 18(2): 182-187.
- [4] 万涛, 何文琼, 葱全寿, 等. 反相悬浮聚合膨润土复合聚丙烯酸钠-丙烯酰胺高吸水性树脂的研究[J]. 弹性体, 2003, 13(2): 8-12.
- [5] 赵秋丽, 王海婷, 刘文波, 等. 反相悬浮法制备聚(丙烯酸-丙烯酰胺)/粉煤灰高吸水树脂[J]. 化工新型材料, 2017, 45(2): 101-103.
- [6] 于智, 刘闯, 何聚, 等. 黏土种类及用量对 AA-AM-AMPS 多孔型高吸水树脂性能的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2017, 34(6): 39-42.
- [7] 陈军武, 赵耀明. 反相悬浮聚合法制备高吸水树脂及其性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(1): 67-69.

- [8] 王向鹏, 郑云香, 张春晓, 等. 反相悬浮聚合法制备耐高温吸水材料及其性能研究[J]. 合成树脂及塑料, 2017, 34(4): 44-46.
- [9] 陈密峰, 张秀娟, 杨健茂. AA/AMPS 共聚型吸水树脂反相悬浮合成工艺研究[J]. 功能高分子学报, 2002, 15(4): 451-456.
- [10] 郭雅妮, 骆晓琳, 徐斗均, 等. 风化煤腐植酸丙烯酸高吸水性树脂的制备及其性能[J]. 西北大学学报(自然科学版), 2018, 48(2): 214-218.